

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151828

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl. C08F255/02

(21)Application number : 11-333054

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 24.11.1999

(72)Inventor : YAHIRO SHUJI

(54) MODIFIED ETHYLENE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a modified ethylene polymer excellent in adhesion to a metal or a polar material without having problems with production in a modifying process by grafting a polar monomer into a specific single ethylene or a specific copolymer of ethylene and an α -olefin.

SOLUTION: This modified ethylene polymer is obtained by grafting the polar monomer into the ethylene polymer which is the single ethylene polymer or the copolymer of ethylene and the α -olefin having 3-20 number of carbon atoms and satisfies the following relationships: (A) melt index is 0.3-20 g/10 min at 190° C under 2.16 kg load; (B) density is ≥ 0.920 g/cm³; (C) molecular-weight distribution measured by a gel permeation chromatography is 3-4.5; and (D) the amount of terminal vinyl group in the polymer is < 0.005 based on 1,000 carbon atoms.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-151828

(P2001-151828A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターモート* (参考)

C 0 8 F 255/02

C 0 8 F 255/02

4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-333054

(22) 出願日 平成11年11月24日 (1999. 11. 24)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 八尋 修二

岡山県倉敷市潮通 3 丁目13番 1 旭化成工業株式会社内

F ターム (参考) 4J026 AA12 AC22 AC36 BA05 BA08

BA15 BA18 BA25 BA26 BA27

BA29 BA30 BA32 BA34 BA36

BA39 BA44 BA50 BB01 BB10

DA02 DA08 DA17 DB05 DB07

DB15 DB38 GA01

(54) 【発明の名称】 変性エチレン重合体

(57) 【要約】

【解決手段】 エチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンの共重合体であつて

(A) 190℃における2.16kg荷重でのメルトインデックスが0.3～20g/10分

(B) 密度が0.920g/cm³以上

(C) ゲルパーメーションクロマトグラフィーで測定した分子量分布が3～4.5

(D) 重合体中の末端ビニル基量が1000ヶ炭素あたり0.005ヶ未満の関係を満たすエチレン重合体に極性モノマーがグラフトされてなる変性エチレン重合体。

【効果】 本発明の特定のエチレン単独、又はエチレンと α -オレフィンに極性モノマーをグラフトさせた変性エチレン重合体は、変性工程での製造上の問題も無く、金属又は極性物質との接着性にも優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレン重合体がエチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数が 3～20 の α -オレフィンの共重合体であって

(A) 190℃における 2.16 kg 荷重でのメルトインデックス (MI) が 0.3～20 g/10 分

(B) 密度が 0.920 g/cm³ 以上

(C) ゲルパーメーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した分子量分布が、3～4.5

(D) 重合体中の末端ビニル基量が 1000ヶ炭素あたり 0.005ヶ未満の関係を満たすエチレン重合体に極性モノマーがグラフトされてなる変性エチレン重合体。

【請求項 2】 該エチレン重合体のエチレン単独重合体、又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体が

(ア) 担体物質、(イ) 有機アルミニウム化合物、

(ウ) 環状 η 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物、及び (エ) 該環状 η 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体を形成可能な活性化剤から調整された担持触媒を用いて得られたエチレン単独重合体、又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体を用いることを特徴とする請求項 1 記載の変性エチレン重合体。

【請求項 3】 190℃におけるずり応力 2.4×10^5 Pa に到達するときのずり速度 (s e c⁻¹) で定義される流動性インデックス (FI) とメルトインデックス (MI) とが $FI < 75 \times MI$ の関係を満たすエチレン重合体を用いることを特徴とする請求項 1、2 記載の変性エチレン重合体。

(MI) とが $FI < 75 \times MI$ の関係を満たすエチレン重合体を用いることを特徴とする請求項 1、2 記載の変性エチレン重合体。

【請求項 4】 極性モノマーが水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも一種のモノマーであり、そのグラフト基のグラフト量が、エチレン重合体 100 重量部に対して 0.01～10 重量%の範囲にある請求項 1～3 記載の変性エチレン重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は特定のエチレン重合体に極性モノマーがグラフトされてなる変性エチレン重合体に関する。さらに詳しくは特定のエチレン重合体を用いることにより、押出し機内での極性モノマーのグラフト反応時において変性エチレン重合体の熔融粘度の低下が少なく且つ目やにも少ない。又金属又は極性物質との接着性にも優れた変性エチレン重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在ポリエチレンはその優れた特性により、各種用途に用いられている。しかしながらポリエチレンは分子中に極性基を有しておらず金属、および各種の極性物質との親和性が乏しいという問題があった。こ

の課題を解決するために、ポリエチレンに極性モノマーをグラフトさせポリエチレンに極性基を付与する方法が広く用いられている。

【0003】 しかし従来のチーグラナーナッター触媒から製造されるポリエチレンに極性モノマーをグラフトさせた場合には種々の問題が生ずる。例えば該ポリエチレンに極性モノマーをグラフトすると、変性後のエチレン重合体の流動性が著しく低下するという問題がある。又該従来ポリエチレンは低分子量成分が多くしかもモノマーがより低分子量成分に挿入されており、この為に極性モノマーが低分子量成分に優先的にグラフトされる為接着性等において重要な高分子量成分に極性モノマーがグラフトされていないという問題があるし、特に低分子量成分の変性体は押出し時の目やにの原因となるという問題があった。

【0004】 最近メタロセン触媒から製造されたポリエチレンをグラフト変性体に適用する試みがある。特開平 9-3138 公報 にはメタロセン触媒を用いたエチレン重合体が開示されているが、この場合にもグラフト時のポリエチレンの流動性低下が大きく変性体のメルトインデックスのコントロールが困難であるし、変性エチレン重合体中にも多量の未溶解ゲルが発生する。特開平 9-3137 にはメタロセン触媒を用いた狭い分子量分布の変性エチレン重合体が開示されているが、この場合分子量分布が狭すぎるためグラフト反応体の製造時の押し出し負荷が高く、又得られた変性エチレン重合体もメルトフラクチャー等の問題を生ずるという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 グラフト変性時にエチレン重合体の熔融粘度の低下が少なく押出し時の目やにも少なく、金属又は極性物質との接着性にも優れた変性エチレン重合体を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は鋭意検討した結果、特定のエチレン重合体を用い極性モノマーをグラフト変性した場合、変性時のエチレン重合体の熔融粘度の低下且つ目やにも少なく、得られた変性エチレン重合体は金属又は極性物質との接着性にも優れていることを見いだした。

【0007】 すなわち本発明は、エチレン重合体がエチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数が 3～20 の α -オレフィンの共重合体であって

(A) 190℃における 2.16 kg 荷重でのメルトインデックス (MI) が 0.3～20 g/10 分

(B) 密度が 0.920 g/cm³ 以上

(C) ゲルパーメーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した分子量分布が、3～4.5

(D) 重合体中の末端ビニル基量が 1000ヶ炭素あたり 0.005ヶ未満の関係を満たすエチレン重合体に極性モノマーがグラフトされてなる変性エチレン重合体で

ある。

【0008】以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いる特定のエチレン重合体は、エチレン単独重合体、又はエチレンと炭素数3～20、好ましくは4～20の α -オレフィンとの共重合体である。炭素数3～20の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1などが使用できる。さらに、ビニルシクロヘキサンあるいはスチレンおよびその誘導体などのビニル化合物も使用できる。特にブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1が好ましい。

【0009】これら α -オレフィンの挿入量はエチレン重合体の密度が0.92 g/cm³以上、好ましくは0.925 g/cm³～0.96 g/cm³の範囲となる量である。ここでの密度はメルトインデックス測定時に得られるストランドを、120℃で1時間熱処理し、さらに室温で1時間放冷した後に、密度勾配管で測定したものである。密度が0.92 g/cm³未満の場合、エチレン重合体の分子量分布が狭くなり変性時の押出し負荷が上がり、低密度化による低融点成分増加により押出しの際に多量の目やにが発生する。又得られた変性エチレン重合体もメルトフラクチャー等が発生しやすくなる。

【0010】本発明で用いるエチレン単独重合体又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体の190℃における2.16 kg荷重でのメルトインデックスは0.3～20 g/10分、好ましくは0.8～10 g/10分、さらに好ましくは1～5 g/10分の範囲である。メルトインデックスが0.3 g/10分未満の場合グラフト時の押出し負荷が高くなり押し出し困難である。20 g/10分を越える場合には変性エチレン重合体の接着性が不良となる。

【0011】本発明で用いるエチレン単独又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体においては分子量分布(Mw/Mn)は3～4.5、好ましくは3～4である。分子量分布はWaters社製150-C、ALC/GPC、カラムとしてはShodex社製AT-807Sと東ソー社製TSK-gel GMH-H6を直列にして用い、溶媒に10 ppmのイルガノックス1010(商品名)を含むトリクロロベンゼンをもちいて、140℃で測定する。尚標準物質として市販の単分散のポリスチレンを用い、検量線を作成する。分子量分布が上記範囲未満である場合、変性時の押し出し負荷が上がり、得られた変性エチレン重合体もメルトフラクチャーを生じやすくなる。

【0012】又分子量分布が上記範囲を越える場合は得られた変性エチレン重合体の接着性が低下するし、グラフト変性時においても多量の目やにが発生する。上記目

やに発生の一つの目安としては、エチレン重合体の溶融特性が以下の場合に少ない。つまり190℃におけるずり応力 2.4×10^5 Paに到達するときのずり速度で定義される流動性インデックス(FI)とメルトインデックス(MI)とが $FI < 75 \times MI$ の関係を満たす場合である。FI測定においては東洋精機製作所製キャピログラフIC、キャピラリーL8mm、D2.0mmを用い190℃で、せん断速度を変化させ 2.4×10^5 Paに到達するときのずり速度(s e c⁻¹)を測定する。

【0013】又本発明においてもちいられる特定のエチレン重合体中の末端ビニル基は1000ヶ炭素あたり0.005ヶ未満である。この末端ビニル基量が上記範囲を越える場合には、グラフト変性時における押出し機内反応で、エチレン重合体の溶融粘度の低下が大きくなり、変性エチレン重合体のメルトインデックスのコントロールが困難である。又変性エチレン重合体中に高分子成分が発生し多量の未溶融ゲルが発生するという問題がある。末端ビニル基量は厚み0.5mm程度の熱プレスシートを作成し、赤外共鳴吸収法(IR)により 910 cm^{-1} の吸光度(A_{910})を求め次式により求める。ここで ρ は密度

$$(g/cm^3)、tはフィルムの厚さ(mm)である。$$

$$\text{末端ビニル基量}(ヶ/1000\text{炭素}) = 0.114 \times A_{910} / \rho \times t$$

【0014】次に(A)から(D)の特性を有するエチレン単独重合体、又はエチレンと α -オレフィン共重合体の製造方法について述べる。本発明で用いるエチレン単独、共重合体は、例えば(ア)担体物質、(イ)有機アルミニウム化合物、(ウ)環状 η 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物、及び(エ)該環状 η 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体を形成可能な活性化剤から調整された担持触媒を用いて、エチレンを単独重合して、またはエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとを共重合して得られる。

【0015】担体物質(ア)としては、有機担体、無機担体のいずれであってもよい。有機担体としては、好ましくは(1)炭素数2～10の α -オレフィンの(共)重合体、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ジビニルベンゼン共重合体、(2)芳香族不飽和炭化水素重合体、例えば、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体および(3)極性基含有重合体、例えば、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート等が挙げられる。

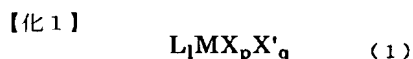
【0016】無機担体としては、(4)無機酸化物、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO 、 SiO_2-MgO 、

$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{--MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$ 等、(5) 無機ハロゲン化合物、例えば、 MgCl_2 、 AlCl_3 、 MnCl_2 等、(6) 無機の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、例えば、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等、(7) 水酸化物、例えば、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等が例示される。最も好ましい担体物質はシリカである。

【0017】担体の粒子径は任意であるが一般的には1～3000 μm 、好ましくは5～2000 μm 、さらに好ましくは10～1000 μm の範囲である。上記担体物質は必要に応じて(イ)有機アルミニウム化合物で処理される。好ましい有機アルミニウム化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムトリメチルシロキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシド、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどのアルモキサン等が挙げられる。これらのうちでトリアルキルアルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどが好ましい。最も好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

【0018】本発明の担持触媒は、(ウ)環状 η 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物(本発明に於いて、以下単に『遷移金属化合物』と称することがある)を含む。本発明の遷移金属化合物は、例えば以下の一般式(1)で表すことができる。

【0019】



式中Mは1つ以上の配位子Lと η^5 結合をしている酸化数+2、+3又は+4の長周期型周期律表第4族遷移金属である。

【0020】また、Lは環状 η 結合性アニオン配位子であり、各々独立に、シクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、またはオクタヒドロフルオレニル基であり、これらの基は20個までの非水素原子を含む炭化水素基、ハロゲン、ハロゲン置換炭化水素基、アミノヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ

基、ジヒドロカルビルアミノ基、ヒドロカルビルフォスフィノ基、シリル基、アミノシリル基、ヒドロカルビルオキシシリル基及びハロシリル基から各々独立に選ばれる1乃至8の置換基を任意に有していてもよく、さらには2つのLが20個までの非水素原子を含むヒドロカルバジイル、ハロヒドロカルバジイル、ヒドロカルビレンオキシ、ヒドロカルビレンアミノ、シラジイル、ハロシラジイル、アミノシラン等の2価の置換基により結合されていてもよい。

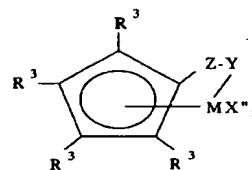
【0021】Xは各々独立に、60までの非水素性原子を有する、1価のアニオン性 σ 結合型配位子、Mと2価で結合する2価のアニオン性 σ 結合型配位子、又はM及びLに各々1価ずつの価数で結合する2価のアニオン性 σ 結合型配位子である。X'は各々独立に、炭素数4乃至40からなる、フォスフィン、エーテル、アミン、オレフィン、及び/又は共役ジエンから選ばれる中性ルイス塩基配位性化合物である。

【0022】また、lは1又は2の整数である。pは0、1又は2の整数であり、Xが1価のアニオン性 σ 結合型配位子またはM及びLに各々1価ずつの価数で結合する2価のアニオン性 σ 結合型配位子である時pはMの形式酸化数より1以上少なく、またXがMと2価で結合する2価のアニオン性 σ 結合型配位子である時pはMの形式酸化数より1+1以上少ない。またqは0、1または2である。遷移金属化合物としては、上記一般式

(1)でl=1の場合が好ましい。例えば、遷移金属化合物の好適な例は、以下の一般式(2)で表される。

【0023】

【化2】



(2)

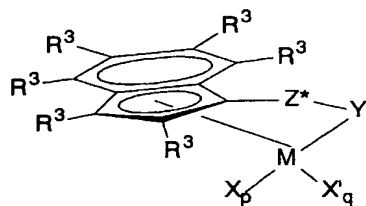
【0024】式中Mは形式酸化数+2、+3または+4のチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムである。また、 R^3 各々独立に、水素、炭化水素基、シリル基、ゲルミル基、シアノ基、ハロゲン、またはこれらの複合基であり、各々20までの非水素原子を有することができ、また近接する R^3 同士が相俟ってヒドロカルバジイル、シラジイルまたはゲルマジイル等の2価の誘導体を形成して環状となってもよい。

【0025】X'は各々独立にハロゲン、炭化水素基、ヒドロカルビルオキシ基、ヒドロカルビルアミノ基、またはシリル基であり、各々20までの非水素原子を有しており、また2つのX''が炭素数5乃至30の中性の共役ジエン若しくは2価の誘導体を形成してもよい。Yは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{\cdot\cdot}-$ 、 $-\text{PR}^{\cdot\cdot}-$ であり、Zは $\text{SiR}^{\cdot\cdot}_2$ 、 $\text{CR}^{\cdot\cdot}_2\text{SiR}^{\cdot\cdot}_2\text{SiR}^{\cdot\cdot}_2$ 、 $\text{CR}^{\cdot\cdot}_2\text{CR}^{\cdot\cdot}_2$ 、 CR

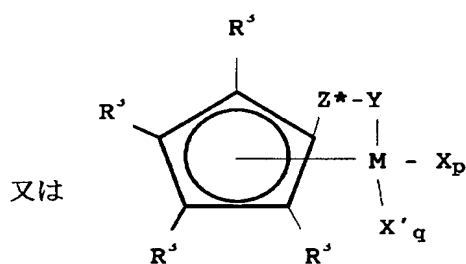
'=CR', CR'₂SiR'₂またはGeR'₂であり、ここでR'は各々独立に炭素数1乃至1.2のアルキル基またはアリール基である。また、nは1乃至3の整数である。さらに、遷移金属化合物としてより好適な例は、以下の一般式(3)及び(4)で表される。

【0026】

【化3】



(3)



(4)

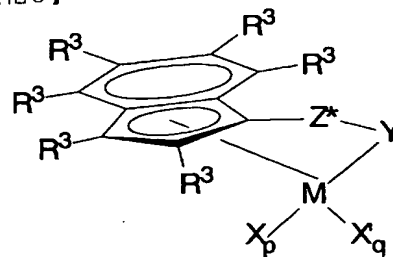
【0028】式中R³は各々独立に、水素、炭化水素基、シリル基、ゲルミル基、シアノ基、ハロゲン、またはこれらの複合基であり、各々20までの非水素原子を有することができる。また、Mは、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムである。Z、Y、X及びX'は前出の定義と同じである。pは0、1または2であり、またqは0または1である。

【0029】但し、pが2でqが0の時、Mの酸化数は+4であり且つXはハロゲン、炭化水素基、ヒドロカルビルオキシ基、ジヒドロカルビルアミド基、ジヒドロカルビルフォスフィド基、ヒドロカルビルスルフィド基、シリル基またはこれらの複合基あり、20までの非水素原子を有している。また、pが1でqが0の時、Mの酸化数が+3であり且つXがアリル基、2-(N, N-ジメチルアミノメチル)フェニル基または2-(N, N-ジメチル)-アミノベンジル基から選ばれる安定化アニオン配位子であるか、若しくはMの酸化数が+4であり且つXが2価の共役ジエンの誘導体であるか、あるいはMとXが共にメタロシクロペンテン基を形成している。

【0030】また、pが0でqが1の時、Mの酸化数は+2であり且つX'は中性の共役あるいは非共役ジエンであって任意に1つ以上の炭化水素基で置換されていてもよく、また該X'は40までの炭素原子を含み得、Mとπ型錯体を形成している。さらに、本発明において、遷移金属化合物として最も好適な例は、以下の一般式(5)及び(6)で表される。

【0031】

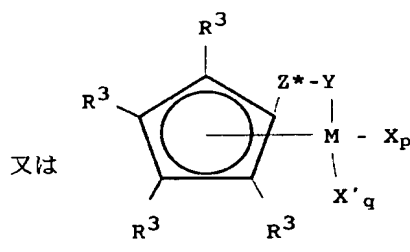
【化5】



(5)

【0032】

【化6】



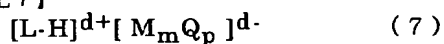
【0033】式中 R^3 は各々独立に、水素または炭素数1乃至6のアルキル基である。また、Mはチタニウムであり、Yは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR'-$ 、 $-PR'-$ であり、Zは SiR'^2 、 CR'^2 、 $SiR'^2SiR'^2$ 、 $CR'^2CR'^2$ 、 $CR'=CR'$ 、 $CR'^2SiR'^2$ または GeR'^2 であり、ここで R' は各々独立に水素、或いは、炭化水素基、ヒドロカルビルオキシ基、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基またはこれらの複合基であり、該 R' は20までの非水素原子を有することができ、また必要に応じてZ'中の2つの R' どうし、またはZ'中の R' とY中の R' とが相俟って環状となってもよい。

【0034】pは0、1または2であり、qは0または1である。但し、pが2でqが0の時、Mの酸化数は+4であり且つXは各々独立にメチル基またはベンジル基である。また、pが1、qが0の時、Mの酸化数が+3であり且つXが2-(N, N-ジメチル)アミノベンジルであるか、あるいはMの酸化数が+4であり且つXが2-ブテン-1, 4-ジイルである。また、pが0でqが1の時、Mの酸化数は+2であり且つX'は1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンまたは1, 3-ペンタジエンである。前記ジエン類は金属錯体を形成する非対称ジエン類を例示したものであり、実際には各幾何異性体の混合物である。

【0035】また、本発明のメタロセン系触媒は、
(エ)遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体を形成可能な活性化剤（本発明において以下単に『活性化剤』と称することがある）を含む。通常、メタロセン系触媒に於いては、遷移金属化合物と上記活性化剤により形成される錯体が、触媒活性種として高いオレフィン重合活性を示す。本発明において、活性化剤としては、例えば以下の一般式(7)で定義される化合物が挙げられる。

【0036】

【化7】

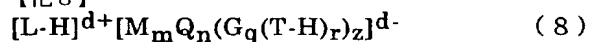


【0037】但し、式中 $[L-H]^+$ はプロトン付与性のブレンステッド酸であり、Lは中性ルイス塩基である。また、式中 $[M_mQ_p]^-$ は相溶性の非配位性アニオンであり、Mは周期律表第5族乃至第15族から選ばれる金属又はメタロイドであり、Qは各々独立にヒドリ

ド、ジアルキルアミド基、ハライド、アルコキサイド基、アリロキサイド基、炭化水素基、炭素数20までの置換炭化水素基であり、またハライドであるQは1個以下である。また、mは1乃至7の整数であり、pは2乃至14の整数であり、dは1乃至7の整数であり、 $p-m=d$ である。本発明で、活性化剤のより好ましい例は以下の一般式(8)で定義される化合物である。

【0038】

【化8】



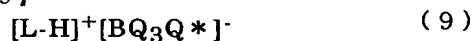
ii 【0039】但し、式中 $[L-H]^+$ はプロトン付与性のブレンステッド酸であり、Lは中性ルイス塩基である。また、式中 $[M_mQ_n(G_q(T-H)_r)_z]^-$ は相溶性の非配位性アニオンであり、Mは周期律表第5族乃至第15族から選ばれる金属又はメタロイドであり、Qは各々独立にヒドリド、ジアルキルアミド基、ハライド、アルコキサイド基、アリロキサイド基、炭化水素基、炭素数20までの置換炭化水素基であり、またハライドであるQは1個以下である。

iii 【0040】また、GはM及びTと結合する $r+1$ の価数を持つ多価炭化水素基であり、TはO、S、NR、又はPRであり、ここでRはヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル基、トリヒドロカルビルゲルマニウム基、若しくは水素である。また、mは1乃至7の整数であり、nは0乃至7の整数であり、qは0又は1の整数であり、rは1乃至3の整数であり、zは1乃至8の整数であり、 d は1乃至7の整数であり、 $n+z-m=d$ である。

【0041】活性化剤のさらに好ましい例は、以下の一般式(9)で表される。

【0042】

【化9】



【0043】但し、式中 $[L-H]^+$ はプロトン付与性のブレンステッド酸であり、Lは中性ルイス塩基である。また、式中 $[BQ_3Q']^-$ は相溶性の非配位性アニオンであり、Bは硼素元素を表し、Qはペンタフルオロフェニル基であり、Q'は置換基としてOH基を1つ有する炭素数6乃至20の置換アリール基である。

【0044】本発明の相溶性の非配位性アニオンの具体

例としては、例えば、トリフェニル（ヒドロキシフェニル）ボレート、ジフェニルージ（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリフェニル（2，4-ジヒドロキシフェニル）ボレート、トリ（p-トリル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（2，4-ジメチルフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（3，5-ジメチルフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（3，5-ジトリフルオリメチルフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（2-ヒドロキシエチル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（4-ヒドロキシブチル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（4-ヒドロキシシクロヘキシル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（4-（4-ヒドロキシフェニル）フェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（6-ヒドロキシ-2-ナフチル）ボレート等が挙げられ、最も好ましくはトリス（ペンタフルオロフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレートが挙げられる。

【0045】他の好ましい相溶性の非配位性アニオンの例としては、上記例示のボレートのヒドロキシ基がNH₂R基で置き換えられたボレートが挙げられる。ここで、Rは好ましくは、メチル基、エチル基またはtert-ブチル基である。

【0046】また、プロトン付与性のブレンステッド酸の具体例としては、例えば、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリ（n-ブチル）アンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム及びトリ（n-オクチル）アンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ジブチルメチルアンモニウム、ジブチルエチルアンモニウム、ジヘキシルメチルアンモニウム、ジオクチルメチルアンモニウム、ジデシルメチルアンモニウム、ジドデシルメチルアンモニウム、ジテトラデシルメチルアンモニウム、ジヘキサデシルメチルアンモニウム、ジオクタデシルメチルアンモニウム、ジイコシルメチルアンモニウム、ビス（水素化タロウアルキル）メチルアンモニウム等のようなトリアルキル基置換型アンモニウムカチオンが挙げられ、また、N，N-ジメチルアニリニウム、N，N-ジエチルアニリニウム、N，N-2，4，6-ペンタメチルアニリニウム、N，N-ジメチルベンジルアニリニウム等のようなN，N-ジアルキルアニリニウムカチオンも好適である。さらに、ジ-（i-プロピル）アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム等のようなジアルキルアンモニウムカチオンも好適であり、トリフェニルフォスフォニウム、トリ（メチルフェニル）フォスフォニウム、トリ（ジメチルフェニル）フォスフォニウム等のようなトリアルールフォスフォニウムカチオン、或いはジメチルスルフォニウム、ジエチルフルフォニウムまたはジフェニルスル

フォニウム等も好適であり、さらにはトリフェニルカルボニウムイオン、ジフェニルカルボニウムイオン、シクロヘプタトリニウム、インデニウム等も好適である。また本発明において活性化剤として次の式（10）で表されるユニットを有する有機金属オキシ化合物も用いることができる。

【0047】



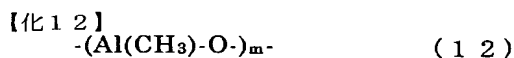
【0048】ただし、M²は周期律表第13族乃至第15族の金属またはメタロイドであり、Rは各々独立に炭素数1乃至12の炭化水素基又は置換炭化水素基であり、nは金属M²の価数であり、mは2以上の整数である。本発明の活性化剤の好ましい例は、例えば次式（11）で示されるユニットを含む有機アルミニウムオキシ化合物である。

【0049】



ii 【0050】但し、Rは炭素数1乃至8のアルキル基であり、mは2乃至60の整数である。本発明の活性化剤の最も好ましい例は、例えば次式（12）で示されるユニットを含むメチルアルモキサニである。

【0051】



【0052】但し、mは2乃至60の整数である。本発明で用いる触媒は、成分（ア）担体物質に成分（イ）有機アルミニウム化合物、成分（ウ）環状η結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物及び成分（エ）該環状η結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体を形成可能な活性化剤を担持させることにより得られるが、成分（イ）から成分（エ）を担持させる方法は任意であるが一般的には成分（イ）、成分（ウ）及び成分（エ）をそれぞれが溶解可能な不活性溶媒中に溶解させ、成分（ア）と混合した後、溶媒を留去する方法、また成分（イ）、成分（ウ）及び成分（エ）を不活性溶媒に溶解後、固体が析出しない範囲でなく、これを濃縮して、次の濃縮液の全量を粒子内に保持できる量の成分（ア）を加える方法、成分（ア）に成分（イ）および成分（エ）をまず担持させ、ついで成分（ウ）を担持させる方法、成分（ア）に成分（イ）及び成分（エ）および成分（ウ）を逐次に担持させる方法等が例示される。本発明の成分（ウ）および成分（エ）は一般的には液体又は固体である。

【0053】本発明では成分（イ）、（ウ）、（エ）は、担持の際、不活性溶媒に希釈して使用する場合がある。この目的に使用する不活性溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；及びエチルクロライド、クロルベンゼン、ジクロルメタン等のハロゲン化炭化水素或いはこれらの混合物等を挙げることができる。かかる不活性炭化水素溶媒は、乾燥剤、吸着剤などを用いて、水、酸素、硫黄分等の不純物を除去して用いることが望ましい。

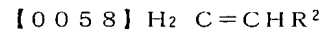
【0054】成分（ア）担体物質 1 グラムに対し、成分（イ）有機アルミニウム化合物は A 1 原子換算で 1×10^{-5} から 1×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-4} モルから 5×10^{-2} モル、成分（ウ）環状 η 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物は 1×10^{-7} モルから 1×10^{-3} モル好ましくは 5×10^{-7} モルから 5×10^{-4} モル、成分（エ）該環状 η 結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体を形成可能な活性化剤は 1×10^{-7} モルから 1×10^{-3} モル好ましくは 5×10^{-7} モルから 5×10^{-4} モルの範囲である。各成分の使用量、及び担持方法は活性、経済性、パウダー特性、および反応器内のスケール等により決定される。得られた担持触媒は、担体に担持されていない有機アルミニウム化合物、ボレート化合物、チタン化合物を除去することを目的に、不活性炭化水素溶媒を用いてデカンテーション或いは濾過等の方法により洗浄することもできる。

【0055】上記一連の溶解、接触、洗浄等の操作は、その単位操作毎に選択される -30°C 以上 150°C 以下範囲の温度で行うことが推奨される。そのような温度のより好ましい範囲は、 0°C 以上 100°C 以下である。担持触媒を得る一連の操作は、乾燥した不活性雰囲気下で行うことが好ましい。本発明で用いる担持触媒は、不活性炭化水素溶媒中に分散したスラリー状態で保存することも、或いは乾燥して固体状態で保存することもできる。

【0056】エチレン単独又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体の重合は、スラリー重合法、気相重合法等公知の重合方法を用いることができる。本発明に於いて重合を行う場合、一般的には重合圧力は $0.1 \sim 10$ MPa、好ましくは $0.3 \sim 3$ MPa が好適であり、重合温度は $20^{\circ}\text{C} \sim 115^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ が好適である。本発明の目的を達成するためには、スラリー重合法が特に好適である。本発明でスラリー重合法を用いる場合、温度の上限は、生成するエチレン単独重合体又は共重合体が実質的にスラリー状態を維持し得る温度が上限であり、この値を越える場合は、エチレン単独又は共重合体の分子量分布が 3 未満になる。

【0057】スラリー重合法に用いる溶媒としては、本発明で先に記載した不活性炭化水素溶媒が好適であり、特に、イソブタン、イソペンタン、ヘプタン、ヘキサン、オクタン等が好適である。本発明で用いることがで

きるモノマーは、次の一般式で表される α -オレフィンである。



（式中、 R^2 は炭素数 1～18 のアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基であり、アルキル基は直鎖状、分岐状または環状である。）

このようなモノマーとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン、及びスチレンよりなる群から選ばれ、炭素数 3～20 の環状オレフィンが、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及び 2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンよりなる群から選ばれ、炭素数 4～20 の直鎖状、分岐状または環状ジエンが、例えば、1, 3-ブタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、及びシクロヘキサジエンよりなる群から選ばれる。本発明に於いては、特に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が好適である。

【0059】また、本発明で用いる担持触媒はそれのみでエチレン、またはエチレンと α -オレフィンの重合が可能であるが、溶媒や反応系の被毒の防止のため、付加成分として有機アルミニウム化合物を共存させて使用することも可能である。好ましい有機アルミニウム化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムトリメチルシロキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシド、等のアルミニウムアルコキシド、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどのアルモキサンなどが挙げられる。これらのうちでトリアルキルアルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどが好ましい。最も好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

【0060】本発明で用いる極性モノマーとしては水酸

基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれる少なくとも一種のモノマーである。

【0061】水酸基含有エチレン性不飽和化合物としてはヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、トリメロールプロパン（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタンモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)エチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシルスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-（メタ）アクロイルオキシエチルアシツドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1，4-ジオール、グリセリンモノアルコール等が挙げられる。

【0062】アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体；N-ビニルエチルアミンおよびN-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類；アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N，N-ジメチルアクリロアミドおよびN，N-ジメチルアミノプロピルアクリロアミド等のアリルアミン系誘導体；アクリルアミドおよびN-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体；P-アミノスチレンなどのアミノスチレン類；6-アミノヘキシルコハク酸イミド、アミノエチルコハク酸イミド等が挙げられる。

【0063】エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としてはグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンドーシス-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン2，3-ジカルボ

ン酸（商標名 ナジツク酸）のモノおよびジグリシジルエステル、ヘプト-5-エン-2-メチル-2，3-ジカルボン酸（商標名：メチルナジツク酸）のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびグリシジルエステルなどのジカルボン酸モノおよびアルキルグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルーエーテル、アリルグリシジルーエーテル、2-メチルアリルグリシジルーエーテル、スチレン-P-グリシジルーエーテル、3，4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3，4-エポキシ-1-ブテン、3，4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3，4-エポキシ-1-ペンテン、3，4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5，6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド等が挙げられる。

【0064】芳香族ビニル化合物の例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキノ、3-ビニルイソキノ、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等があげられる。

【0065】不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸などの不飽和カルボン酸又はこれら酸無水物あるいはこれらの誘導体等が挙げられる。ビニルエステル化合物の例としては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ラリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル等が挙げられる。

【0066】本発明の変性エチレン重合体は押し機などを使用して特定のエチレン重合体と極性モノマーを、すでに周知の有機過酸化物存在下で混練反応させる。反応温度は120～300℃の範囲で、反応時間は0.5～10分間の範囲が好ましい。上記極性モノマーのグラフト量はエチレン重合体100重量部に対して0.01～10重量部好ましくは0.05～5重量部 さらに好ましくは0.08～3重量部グラフト量とすることが好ましい。このグラフト量が上記範囲未満の場合変性エチレン重合体の接着性が不十分であるし、この量をこえると、目やにが発生し変性エチレン重合体の連続製造が困難である。

【0067】得れた変性エチレン重合体はすでに公知のフェノール系安定剤、有機フォスファイト系安定剤、は有機チオエーテル系安定剤高級脂肪酸の金属などの安定剤、顔料、耐候剤、染料、核剤、ステアリン酸カルシウ

ム等の潤滑材、カーボンブラック、タルク、ガラス繊維等の無機充填材あるいは補強材、難燃剤、中性遮断剤等のポリオレフィンに添加される配合剤を本発明の目的をそこなわない範囲で添加することができる。

【0068】フェノール系安定剤としては、2、6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2、6-ジ-シクロヘキシル-4-メチルフェノール、2、6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2、6-ジ-*t*-アミル-4-メチルフェノール、2、6-ジ-*t*-オクチル-4-*n*-プロピルフェノール、2、6-ジシクロヘキシル-4-*n*-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-2-エチル-6-*t*-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-*t*-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-*n*-ブチル-6-イソプロピルフェノール、テトラキス(メチレン(3、5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメート)メタン、2、2、-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4、4、-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4、4、-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2、2、-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1、3、5-トリメチル-2、4、6-トリリス(3、5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンジルベンゼン、1、3、5-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール)メタン、テトラキス(メチレン(3、5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、β-(3、5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオン酸アルキルエステル、2、2、-オキサミドビス(エチル-3-(3、5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス(メチレン(2、4-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)プロピオネート)、*n*-オクタデシル-3-(4、-ヒドロキシ-3、5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2、6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2、4、6-トリリス(3、5、ジ-*t*-ブチル-4、-ヒドロキシベンジルチオ-1、3、5-トリアジン、2、2、-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4、4、-メチレンビス(2、6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2、2、-メチレンビス(6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール)、ビス(3、5-ビス(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシド)グリコールエステル、4、4、-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、1、1、3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1、3、5-トリリス(2、6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1、3、5-トリリス(3、5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ

ベンジル)-2、4、6-トリメチルベンゼン、1、3、5-トリリス(3、5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアネート、1、3、5-トリリス((3、5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニールオキシエチル)イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4、6-ジ(4-ヒドロキシ-3、5-ジ-*t*-ブチル)フェノキシ-1、3、5-トリアジン、4、4、-チオビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)等が挙げられる。

【0069】有機フォスファイト系安定剤としては、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジホスファイト、トリリス(2、4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1、1、3-トリリス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4、4、-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリリス(3、5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリリス(モノ又はジノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4、4、-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイド、ビス(オクチルフェニル)ビス(4、4、-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール))1、6-ヘキサソールジホスファイド、フェニル-4、4、-イソプロピリデンジフェノールペンタエリスリトールジホスファイド、ビス(2、4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイド、ビス(2、6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイド、トリ((4、4、-イソプロピリデンビス(2-*t*-ブチルフェノール))ホスファイド、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイド、トリリス(1、3-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4、4、-イソプロピリデンビス(2-*t*-ブチルフェノール)ジ(ノニルフェニル)ホスファイド、9、10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス(2、4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4、4、-ビフェニレンジホスファイド等が挙げられる。

【0070】有機チオエーテル系安定剤としては、ジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオプロピオネート及びブチル、オクチル、ラウリル、ステアリル、等のアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル、(例えばペンタエリスチトールテトララウリ

ルチオプロピオネート)が挙げられる。さらに具体的にはジラウリルチオプロピオネート、ジミリスチルチオプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジブチレート等が挙げられる。

【0071】不飽和カルボン酸およびその誘導体としては、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリル酸、カプリル酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸、などの高級脂肪酸のマグネシウム、カルシウム、バリウム塩などのアルカリ土類金属塩、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが用いられる。ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどである。

【0072】

【発明の実施の形態】以下に実施例などを用いて本発明を更に具体的に説明するがこれらは本発明の範囲を限定するものではない。

(1)メルトフローインデックス;ASTMD-1238に従い、190℃、荷重2.16Kgで測定した値である。

(2)分子量分布;測定に用いた測定装置はWaters社製150-C,ALC/GPC、カラムとしてはShodex社製AT-807Sと東ソー社製TSK-gel GMH-H6を直列にして用い、溶媒に10ppmのイルガノックス1010(商品名)を含むトリクロロベンゼンをもちいて、140℃で測定した。尚標準物質として市販の単分散のポリスチレンを用い、検量線を作成した。

【0073】(3)流動インデックス(FI):東洋精機製作所製キャピログラフ1C、キャピラリーL8mm,D2.0mmを用い190℃で、せん断速度を変化させ2.4×10⁵Paに到達するときのずり速度(s⁻¹)(FI)を測定する。

(4)末端ビニル基量:末端ビニル基量は厚み0.5mm程度の熱プレスシートを作成し、赤外共鳴吸収法(IR)により910cm⁻¹の吸光度(A₉₁₀)を求め次式により求める。ここでρは密度(g/cm³)、tはフィルムの厚さ(mm)である。

末端ビニル基量(ヶ/1000炭素)=0.114×A₉₁₀/ρ×t

【0074】(5)変性エチレン重合体の接着性評価:変性エチレン重合体をプレス成形により200mm×200mm×0.

5mmに成形した。得られたシートと十分に乾燥させた同一寸法のポリアミド(ナイロン66)シートとを230℃、圧力1MPa、時間10秒接着する。得られたシートをJIS-K6854法に準じ180度剥離強度を測定した。

(6)無水マレイン酸のグラフト量:変性エチレン重合体を沸湯キシレンに溶解した後、この溶液にキシレンの3倍のアセトンを入れポリマー沈殿させ変性エチレン重合体を回収した。この変性エチレン重合体を熱プレスし厚み約0.5mmとして、赤外共鳴吸収法により1850cm⁻¹外の吸光度(A₁₈₅₀)を測定し以下の式で無水マレイン酸のグラフト量を求めた。

無水マレイン酸のグラフト量(%)=1.06×A₁₈₅₀/t

t(mm)はフィルムの厚みである。

【0075】

【実施例1】エチレン重合体の調整

6.2g(8.8mmol)のトリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニール)(4-ヒドロキシフェニール)ボレートを4lのトルエンに加え、90℃、30分間攪拌した。次にこの溶液に1mol/lのトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液40mlを加え90℃で1分間攪拌した。一方、シリカP-10(日本、富士シリシア社製:商品名)を500℃で3時間窒素気流で処理し、その処理後のシリカを1.7lのトルエン中に入れ攪拌した。このシリカスラリー溶液に上記トリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニール)(4-ヒドロキシフェニール)ボレートとトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液を加え3時間、90℃で攪拌した。

【0076】次に1mol/lのトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液206mlを加え、さらに90℃で1時間攪拌した。その後上澄み液を90℃のトルエンを用いてデカンテーションを5回行い過剰のトリヘキシルアルミニウムを除いた。0.218mol/lの濃い紫色のチタニウム(N-1,1-ジメチルエチル)ジメチル(1-(1,2,3,4,5-*meta*)-2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)シラナミナート((2-N)-(η⁴-1,3-ペンタジエン)のISOPARTME(米国、Exxon化学社製)溶液20mlを上記混合物に加え3時間攪拌し緑色の担持触媒を得た。

【0077】得られた担持触媒の一部を脱水脱酸素したヘキサン0.8lとともに1.5lの反応器に入れた。容器内温度を75℃としてエチレンと1-ブテン、水素の混合ガス比を調整し、全圧が0.8MPaとした。上記組成の混合ガスを補給することで、全圧0.8MPaを保ち2時間重合を行い、第一表記載のエチレン重合体を得た。

【0078】得られたエチレン重合体100重量部、無水マレイン酸0.1重量部および有機過酸化物として2,

5-ジメチル-2, 5-ジ- (n-ブチルパーオキシ) ヘキサン0.01重量部を添加し、同方向2軸押し出し機 (D45mm、L/D30) にて190℃、で熔融混練し変性エチレン重合体を50kg/時間で押出し、ダイスの目やに、及び押出されたストランドの表面状態を観察した。変性エチレン重合体の接着強度を第一表に記載した。又得られた変性エチレン重合体をインフレーションフィルムに製膜し、未熔融ゲルを測定した。ゲルは1gフィルム当たり、径0.2mm以上の大きさを有するゲルの数をカウントした。

【0079】

【実施例2～4】実施例1の製法に準じ、第一表記載の実施例2～4のエチレン重合体を製造した。得られたエチレン重合体はグラフト変性工程においても問題無く、接着性においても優れていた。

【0080】

【比較例1～3】実施例1の製法に準じ、第一表記載の比較例1～3のエチレン重合体を製造した。比較例1は変性エチレン重合体のメルトインデックスが低いため、押出し負荷が高く、ストランドのメルトフラクチャーをおこしていた。比較例2はメルトインデックスが高く、このため接着性が満足できるものではない。比較例3はエチレン重合体の密度が低く分子量分布が狭くなり、押出し負荷も高く、ストランドもメルトフラクチャーをおこしていた。又エチレン重合体中の低融点成分も多くなり、変性時に目やにが発生した。

【0081】

【比較例4】チーグラ触媒によるエチレン重合体すでに周知の塩化マグネシウム6水和物、2-エチルヘキサンール、4塩化チタンから調整されたチーグラ触媒を用いて、第一表記載の比較例4のエチレン共重合体を重合した。変性時にはメルトインデックスの低下が大きく押出し負荷も高くなり、ストランドも激しく

メルトフラクチャーをおこしていた。又得られた変性エチレン重合体は多量の低分子量成分を含むものである為、接着性も不十分である。末端ビニル基量も多く、変性エチレン重合体中に多量の未熔融ゲルが発生した。

【0082】

【比較例5】ジルコニウム触媒によるエチレン共重合体充分に窒素乾燥された200mlのフラスコにシリカ (富士デブイソン社製Grande952:商品名) 4g、トルエン40mlを入れ、-40℃まで冷却した。メチルアルモキサン (東ソーアクトン社製MMAO-3:商品名) 30mlを加え一時間反応させ、その後0℃で一時間、さらに80℃で3時間反応を行い、反応終了後20℃まで冷却し、メチルアルモキサンを担持したシリカの担体をえた。次にビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.5ml/lをジルコニウム換算で1μmol、およびトリイソブチルアルミニウム (1.0mol/l) 0.12mmolを加え、触媒を合成した。

【0083】得られた懸濁溶液を脱水脱酸素した、ヘキサン0.8lとともに、内部を真空脱気し、窒素置換した1.5lの反応器に入れた。容器内温度を75℃としてエチレンと1-ブテン、水素の混合ガスの量を調整し、で全圧が0.8MPaとした。混合ガスを補給することで、全圧0.8MPaを保ち2時間重合を行い、第一表記載のエチレン重合体を得た。変性工程においてはエチレン重合体の分子量分布が狭いため押出し負荷も高く、メルトフローインデックスの低下も大きいものであった。又押し出されてくるストランドものこぎり状にメルトフラクチャーをおこしていた。又変性エチレン重合体においては末端ビニル基量が多い為に多量のゲルが発生した。

【0084】

【表1】

第一表		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
エチレン重合体	メルトフローインデックス	g/10分	2.5	3	1	0.8	0.25	40	1	1	1
	密度	g/cm ³	0.941	0.925	0.981	0.935	0.941	0.941	0.915	0.942	0.921
	分子量分布(Mw/Mn)		4.2	3.2	4.4	3.8	4.5	3.2	2.7	8	2.2
	末端ビニル基量	%/1000炭素	0.0008	0.0012	0.0011	0.0018	0.0012	0.0008	0.004	0.09	0.008
	FI	sec ⁻¹	82	98	55	40	10	1600	40	150	30
変性条件	エチレン重合体	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	無水マレイン酸	重量部	0.1	0.8	0.2	0.5	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
	押し出し負荷	アンペア	140	135	180	210	300	100	210	300	280
	目やに発生*		○	○	○	○	○	○	△	×	×
変性エチレン重合体	ストランドのメルトフラクチャー**		○	○	○	○	△	○	△	×	×
	メルトフローインデックス	g/10分	1	1.5	0.8	0.5	0.15	21	0.8	0.05	0.08
	無水マレイン酸グラフト量	wt%	0.08	0.84	0.18	0.43	0.08	0.07	0.21	0.1	0.24
	剥離強度	N	240	320	250	350	380	50	14	30	230
	ゲル	%/g	10	23	4	18	56	14	32	2000	350

* ○: 目やに発生なし △: 目やに発生 ×: 目やに多量に発生

** ○: ストランドの表面が平滑 △: ストランドの表面が荒れている ×: ストランドがのこぎり状

【0085】

【発明の効果】本発明の特定のエチレン単独、又はエチレンとα-オレフィンとを、極性モノマーで変性したエチレン重合体は、変性時におけるメルトインデックスの低

下も少なく且つ目やにも少なく高速押し出しが可能である。又得られた変性エチレン重合体は接着性に優れている。